



TITLE:

# XIII f準位の光電子分光(価数揺動状態をめぐる理論の現状,科研費研究会報告)

AUTHOR(S):

酒井, 治

---

CITATION:

酒井, 治. XIII f準位の光電子分光(価数揺動状態をめぐる理論の現状,科研費研究会報告). 物性研究 1983, 40(2): 79-82

ISSUE DATE:

1983-05-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/90909>

RIGHT:

§1. はじめに

Dense Kondo 状態にあると分類される一連の化合物, たとえば Ce 金属や  $\text{CeAl}_3$  などで行なわれた XPS の実験において, 4f-状態に関連するものはフェルミエネルギーより 2~3 eV 深いエネルギーにあられる構造とフェルミエネルギー直下で, 約 0.5 eV の巾を持つ構造であるとされている。<sup>1)</sup> 図1に Lu と Ce の XPS のデータの比較を示した。上の assignment は f-成分の励起強度を選択的に増大させる共鳴 UPS の実験において, 図2からもわかるように, 対応する構造がピークとして成長する事からも確かめられる。<sup>2)</sup> 強度, その他から考えれば深いピークが 4f-準位の主要部分であり, フェルミエネルギー直下のものがサブピークであると思われる。問題点としては, わ1にサブピークの起源, わ2に主要ピークの束縛エネルギーが従来予想されていた値より大きいという点がある。<sup>3-5)</sup>

本報告ではわ1のサブピークの起源に話を限る。Ce-化合物の 4f 状態は伝導帯や価電子帯の状態と d-f 混成をする。この混成効果によりフェルミエネルギー直下にサブピークが生じる。起源は光により励起された 4f-空孔にフェルミエネルギー近傍の伝導電子が落ち込み, 結果として生じた伝導帯の空孔が 4f 電子により近藤効果と類似の散乱をうける事による。光電子分光法では高い励起状態が作られる。そのために伝導電子が 4f-空孔に落ち込む際に, 4f-系の基底多重項状態だけが生じる必然的理由はない。この結果, 系の最終的励起状態として, 伝導帯に空孔が生じ, さらに 4f-電子系は励起状態となる場合も含まれる。たとえば, 最終状態で 4f-電子がスピン軌道相互作用によるエネルギー分裂の励起状態に励起される場合がある。この分裂の大きさが約 0.3 eV である事を考えると, フェルミエネルギー直下のサブピークの巾は約 0.3 eV 程度となり, 伝導帯変等から見積られる近藤温度よりはず, と大きくなり得る。

§2. モデル

議論を簡単にするために伝導電子の海のなかには 1 個の Ce イオンが存在する場合を考える。電子系のハミルトニアン  $H$  は次のように与えられるとする。

$$H = H_0 + V, \quad (1)$$

$$H_0 = \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} + \sum_{jm} \epsilon_j f_{jm}^+ f_{jm} + \bigcup \sum_{(jm, jm')} f_{jm}^+ f_{jm} f_{jm'}^+ f_{jm'}, \quad (2)$$

$$V = \sum_{jm} \sum_{k\sigma} v_{jm}(k\sigma) f_{jm}^+ c_{k\sigma} + h.c. \quad (3)$$

$c_{k\sigma}^+$ ,  $f_{jm}^+$  はそれぞれ伝導電子, f-電子の生成演算子である。伝導電子は  $k\sigma$  で指定され, エネルギー  $\epsilon_k$  をもつ。j は全角運動量を  $\frac{5}{2}$  と  $\frac{7}{2}$  をとり, m は

磁気量 $\gamma$ である。 $\epsilon_j$ は $f$ 電子の $j$ 電子準位をあらわす。 $C_e$ の場合  $j=\frac{5}{2}$  のグループのエネルギーが  $j=\frac{7}{2}$  のグループより約 0.3 eV 低く、通常の温度では  $j=\frac{7}{2}$  の熱的励起はない。以下で  $j=\frac{5}{2}$  のグループを  $g$ ,  $j=\frac{7}{2}$  のグループを  $e$  と呼ぶこともある。クーロン相互作用 $U$ のために $f$ -電子系は $f^0$ と $f^1$ の配置のみが実現され、 $f^2$ は生じないものとする。

### 3.3. 光電スペクトル

光電効果により励起されるのは $f$ -成分の電子のみであると単純化すると、 $\omega_0$  のエネルギーを持つ光により運動エネルギー $\epsilon_k$ の光電子が生成される確率は次に与えられる  $F(\epsilon_k)$  に比例する。

$$F(\epsilon_k) = \frac{1}{\pi} \text{Re} \int_0^\infty dt e^{i(\epsilon_k - \omega_0)t} F(t), \quad (4)$$

$$F(t) = e^{-i\epsilon_g t} \langle \phi_g | f_{jm}^+ e^{iHt} f_{jm} | \phi_g \rangle. \quad (5)$$

ここで  $|\phi_g\rangle$ ,  $\epsilon_g$  はそれぞれ  $H$  の基底状態 およびそのエネルギーであり、 $H|\phi_g\rangle = \epsilon_g|\phi_g\rangle$  であるとする。 $V$  を摂動として  $|\phi_g\rangle$ ,  $\epsilon_g$ ,  $e^{-iHt}$  をそれぞれ摂動展開して  $F(\epsilon_k)$  を求めると2次では図4のaとb, 4次では図5のa, b, cとdであらわされる過程が生じる。 $V$  の4次までの第2図で  $F(\epsilon_k)$  は次式のように与えられる。

$$\begin{aligned} F(\epsilon_k) = & -\text{Im} \left[ \frac{1}{\omega + \epsilon_g + i\delta} \right] \\ & + |V|^2 N(0) \left\{ -\text{Im} \frac{(\nu-1) \frac{1}{\epsilon_g}}{\omega + \epsilon_g + i\delta} + \frac{\nu \theta(\omega)}{(\omega + \epsilon_g)^2} \right\} \\ & + |V|^4 N(0)^2 \left\{ -\text{Im} \frac{\frac{\nu-1}{\epsilon_g^2} \ln \frac{|\epsilon_g|}{eD}}{\omega + \epsilon_g + i\delta} - \frac{2(\nu-1)}{\omega \epsilon_g (\omega + \epsilon_g)} \theta(\omega + \epsilon_g) \right. \\ & \left. + \frac{2(\nu-1)}{(\omega + \epsilon_g)^2 \epsilon_g} \theta(\omega) + \frac{1}{(\omega + \epsilon_g)^3} \left[ 2(\nu^2-1) \ln \frac{|\omega|}{D} - 2(\nu-1) \ln \frac{|\epsilon_g|}{D} \right] \theta(\omega) \right\}, \quad (6) \end{aligned}$$

ただし  $\omega \equiv \omega_0 - \epsilon_k$  である。 $\theta(\omega)$  は Heaviside の階段関数である。ここでは  $\epsilon_g = \epsilon_e$  とおいた。また  $g$  グループ,  $e$  グループの縮退度をそれぞれ  $\nu_g$ ,  $\nu_e$  とし  $\nu = \nu_g + \nu_e$  とした。 $d-f$  混成の要素の2乗平均  $|V_g|^2$  と  $|V_e|^2$  は互に等しいとおき  $|V|^2$  と書いた。 $D$  はバンド中で  $N(0)$  はフェルミエネルギーにおける状態密度である。

(6) 式で  $\theta(\omega) \times \ln |\omega|/D$  の項を含む部分がフェルミエネルギーに発散し  $\Gamma$ - $\gamma$  とする部分に対応する。この項は図5aのbとb'と書いた部分と図5cのbと書いた部分の2箇所から生じ、前者からの係数  $2\nu^2$  と後者からの係数  $-2$  とあわせて式中の  $2(\nu^2-1)$  の係数が出る。(6) 式で項  $\theta(\omega + \epsilon_g) \times (1/(\omega + \epsilon_g))$  を持つ部分は  $\omega_0 + \epsilon_g$

にピークを持ち低エネルギー側に tail をひく光電+スピン軌道構造を与える。これは内殻励起の場合のフェルミ端異常と同様な項である。この発散は図 b, c, d のように書いた状態から生じる。この状態は f-準位に空孔が生じ、伝導帯に電子+空孔対の励起が生じた状態である。 $\ln|\omega|$ ,  $(\omega+\epsilon_g)^{-1}$  の発散は伴に  $\nu=1$  の場合には消える。

次に  $\Delta \equiv \epsilon_c - \epsilon_g$  が有限である場合を考える。 $\ln|\omega|$  の発散部分は次のようにおきかえられる。

$$F(\epsilon_u) \sim \frac{2N(0)^2}{(\omega+\epsilon_g)^3} \left\{ \left[ (\nu_g^2-1)|\nu_g|^4 \ln \frac{|\omega|}{D} + \nu_g \nu_c |\nu_g|^3 |\nu_c|^4 \ln \frac{|\omega+\Delta|}{D} \right] \theta(\omega) \right. \\ \left. + \left[ \nu_c \nu_g |\nu_c|^3 |\nu_g|^2 \ln \frac{|\omega-\Delta|}{D} + \nu_c^2 |\nu_c|^4 \ln \frac{|\omega|}{D} \right] \theta(\omega-\Delta) \right\} \quad (7)$$

(7)式ではフェルミエネルギーとそれより  $\Delta$  だけエネルギーの低いところにピークがある。スピン軌道相互作用分岐では  $\Delta \approx 0.3 \text{ eV}$  である。

ここで注意すべき事は、式(5)は f-電子に対する電子励起スピン軌道相互作用のものである。従って、これも光電+スピン軌道で見られるフェルミエネルギー直下のピークがそのままフェルミエネルギー直下におけるピークであるとする。伝導帯の低エネルギー現象に当然その片鱗をあらわし、また異常を特徴づけるエネルギースケールは巾の程度となるはずである。しかしながら低エネルギー現象に見出される“ $T_K$ ”は  $10 \sim 100 \text{ K}$  であり巾とくらべて小さい。一方スピン軌道相互作用に起因したピークの位置はフェルミエネルギーより  $0.3 \text{ eV}$  程度深いので、低エネルギー現象に直接寄与をあらわすことはないであろう。UPS, XPS の実験における resolution が  $0.3, 0.6 \text{ eV}$  程度である事を考慮すると実験的に観測されるフェルミエネルギー直下のピークの巾が約  $0.5 \text{ eV}$  である事の起源のひとつはスピン軌道相互作用による分岐であるとするのが妥当であるように思われる。

再び  $\Delta=0$  とおいて  $\omega \sim 0$  に近い  $O(\nu^6)$  まで計算して最強発散項を集める近似では次のようになる。

$$F(\epsilon_u) \sim \frac{\nu \nu^2 N(0)}{(\omega+\epsilon_g)^2} - \frac{2(\nu^2-1)\nu^4 N(0)^2}{(\omega+\epsilon_g)^3} \ln \frac{D}{|\omega|} + \frac{3\nu(\nu^2-1)\nu^6 N(0)^3}{(\omega+\epsilon_g)^4} \left( \ln \frac{D}{|\omega|} \right)^2 + \dots \quad (8)$$

これは次式の展開と考えることもできる。

$$F(\epsilon_u) \sim \frac{\nu^2 N(0)}{\nu(\omega+\epsilon_g)^2} \left[ 1 + \frac{\nu^2-1}{\left( 1 + \frac{\nu \nu^2 N(0)}{\omega+\epsilon_g} \ln \frac{D}{|\omega|} \right)^2} \right] \theta(\omega) \quad (9)$$

$\omega \sim 0$  とし (9) 式が発散するエネルギーをおおくと  $D \exp \left[ -\frac{|\epsilon_g|}{\nu \nu^2 N(0)} \right]$  となる。この式は  $\nu=2$  のとき Asymmetric Anderson モデルの近藤温度の表式と一致して、フェルミエネルギーのサブピークの起源が本質的には近藤効果である事を示している。

この研究は 竹茂求氏, 糟谷忠雄氏との共同研究の一部をまとめたものである。

引用文献

- 1) G. Crecelius, 他: Phys. Rev. B18 (1978) 6519.
- 2) L. I. Johansson, 他: Solid State Commun. 28 (1978) 53.
- 3) N. Martensson, 他: Solid State Commun. 41 (1982) 573.
- 4) Y. Baer, 他: Phys. Rev. B24 (1981) 5384.
- 5) H. Sugawara, 他: J. Phys. Soc. Jpn. 51 (1982) 915. および「価数揺動に  
関する総合的研究研究会報告書」 1981年度 飯坂 p.25.

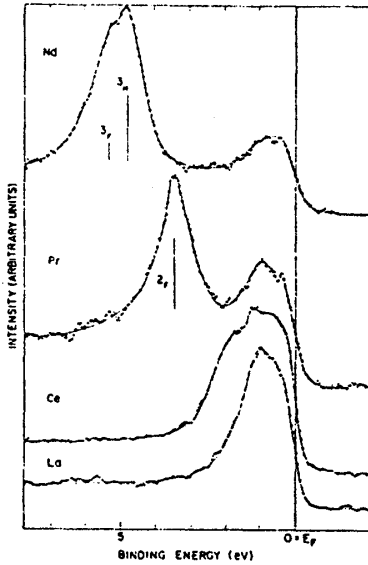


図1. XPS スペクトル<sup>1)</sup>

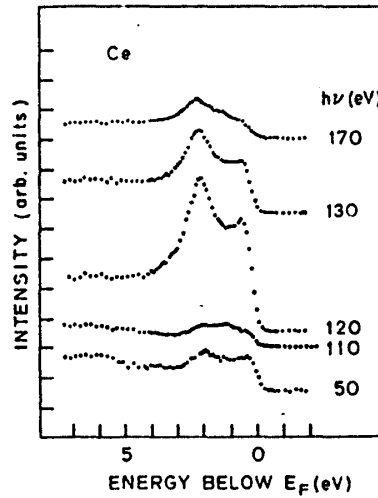


図2. 共鳴UPS スペクトル<sup>2)</sup>

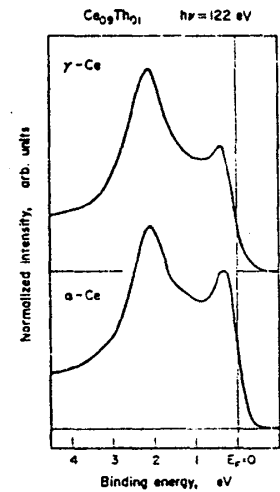
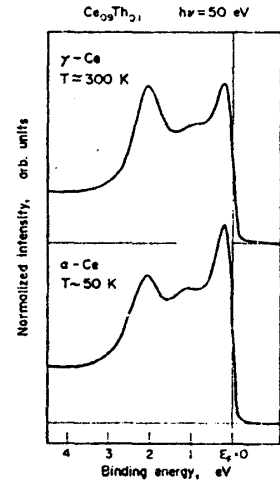


図3. 共鳴UPS スペクトル<sup>2)</sup>

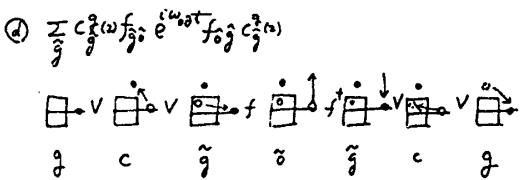
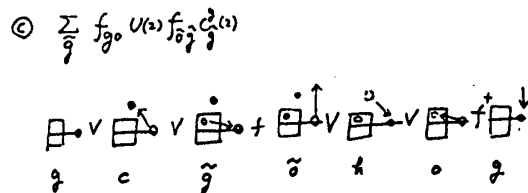
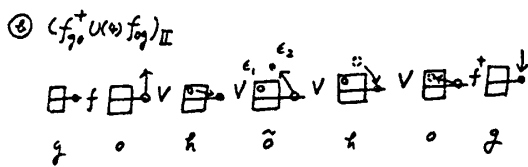
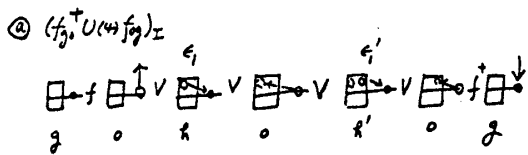


図5. 4次振動のプロセス

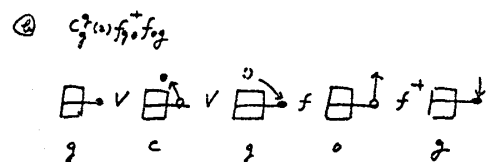
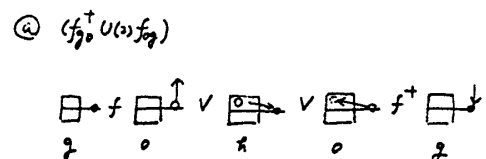


図4. 2次振動のプロセス